ÜBER DIE

ORTHOBROMBENZOESÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

WELCHE

UNTER ZUSTIMMUNG DER HOCHLÖBL. PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT ZU MARBURG

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTOR-WÜRDE

EINREICHT

MALIAKAS RHALIS

AUS LESBOS.

MARBURG.

UNIVERSITÆTS-BUCHDRUCKEREI (R FRIEDRICH).

1877.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554412_0144

Nachfolgende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Marburg zu Anfang des Winter-Semesters 1876|77 begonnen und im Sommer-Semester 1877 vollendet. Ich fühle mich gedrungen, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Th. Zincke

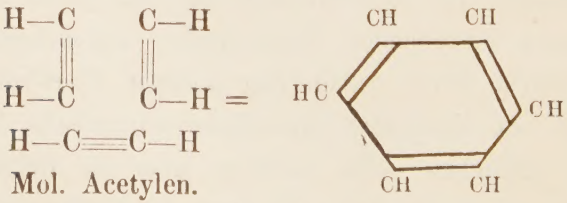
für die Rathschläge, die er mir bei dieser Arbeit gegeben und für das rege Interesse, welches er an derselben genommen, meinen Dank auszusprechen.

Maliakas Rhalis.

Die aromatischen Verbindungen haben seit den letzten Decennien die Aufmerksamkeit der Chemiker in hohem Masse auf sich gezogen. Eine grosse Anzahl von aromatischen Verbindungen ist in der letzten Zeit dargestellt und genau studirt worden. Namentlich war es das Studium der isomeren Verbindungen, welches mit grosser Vorliebe von den Chemikern betrieben wurde. Es hat natürlich nicht an Versuchen gefehlt, die Isomerien in der Benzolreihe zu erklären, und es sind von verschiedenen Chemikern verschiedene Theorien aufgestellt, welche alle in dem Punkte übereinstimmen, dass in allen aromatischen Verbindungen ein gemeinschaftlicher aus sechs Kohlenstoffatomen bestehender Atomcomplex anzunehmen sei, aus welchem durch Anlagerung anderer Elemente oder Gruppen von Elementen sämmtliche aromatische Verbindungen entstehen. Sie weichen aber in Betreff der Stellung und gegenseitigen Bindung der Kohlenstoffatome mehr oder weniger von einander ab.

Kekulé verdanken wir eine Theorie der aromatischen Verbindungen, welche ohne Zweifel allen dermalen bekannten Thatsachen am besten Rechnung trägt. Man weiss, welche Beobachtungen und welche zum Theil schon lange erkannten Gesetzmässigkeiten seine Benzoltheorie veranlassten. Es waren in Kurzem die Folgenden.

Bei der Metamorphose kohlenstoffreicherer Benzolabkömmlinge entstehen als Hauptprodukt der Reaction, wenn wir von den wenigen bis dahin beobachteten Uebergängen der aromatischen Körper in Fettkörper absehen, unter allen Umständen solche Verbindungen, welche nicht weniger als sechs Kohlenstoffatome enthalten; und ferner, das Benzol selbst zeigt gegen die kräftigsten Agentien eine auffallende Beständigkeit. Ganz besonders einfach aber erklärt die Kekulé'sche Theorie einerseits die Bildung des Benzols aus Acetylen, und andererseits die des Mesitylens aus Aceton, Condensationsvorgänge, welche mit Hülfe chemischer Formel in folgender Weise veranschaulicht werden können:



$$3\ \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} = 3H_2O + C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \right.$$

Aceton. Mesitylen.

Diese Thatsachen führten Kekulé zur Aufstellung einer Benzoltheorie, welche nicht nur eine genügende Erklärung der vorhandenen Isomeriefälle gibt, sondern sie lässt auch von vornherein die Zahl derselben voraussehen, und hat wohl dadurch am meisten dazu beigetragen, dass das Studium der aromatischen Verbindungen in den Vordergrund trat.

Die Kekulé'sche Theorie*) besteht im Wesentlichen aus folgenden Sätzen:

1) In allen aromatischen Verbindungen kann ein aus sechs Kohlenstoffatomen bestehender Kern angenommen werden.

2) Die Kohlenstoffatome sind ringförmig mit abwechselnd doppelter Bindung mit einander verbunden, wobei die noch bleibenden sechs freien Valenzen durch andere Elemente oder Atomgruppen gesättigt werden können.

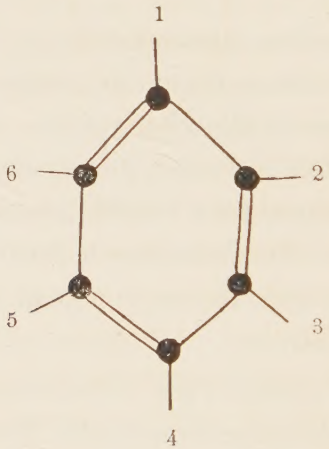
3) Die Verschiedenheit isomerer Verbindungen erklärt

*) Jahresberichte: 1865, 281. — Lehrbuch der organischen Chemie: von demselben. — Annal. Chem. Pharm.: 1866, 137, 158, 159. — Annal. Chem Pharm. 1872, 161, 83. —

sich durch die relativ verschiedene Stelle, welche die ersetzenden Atome oder Atomgruppen im Ringe einnehmen.

4) Die sechs freien Valenzen sind gleichwerthig.

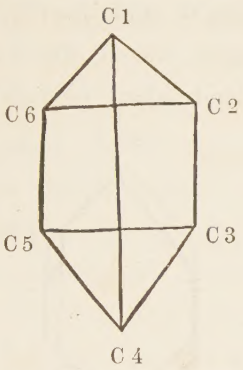
Alle diese Sätze finden ihren Ausdruck in dem bekannten Benzolringe:



Ladenburg*) hat darauf aufmerksam gemacht, dass nach dieser Formel die Stellen 1,2 und 1,6 ungleich sein müssen, indem im ersten Falle die beiden benachbarten Kohlenstoffatome durch einfache, im zweiten durch doppelte Bindung mit einander verbunden sind, und demnach sollten bei den Biderivaten vier Isomerien existiren können, während thatsächlich nur drei bekannt sind. Dem letzten Umstande Rechnung tragend, schlägt Ladenburg eine Formel vor, wobei eine gegenseitige Bindung

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 1869, 140. —

der Kohlenstoffatome anzunehmen sei, nach dem Schema:

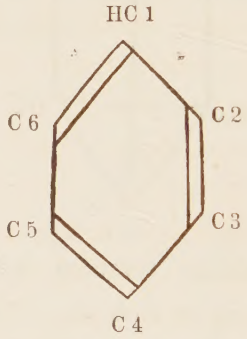


Diese Einwendung versucht Kekulé*) theoretisch zu widerlegen, indem er sich die Atome im Ringe nicht im starren Zustande denkt, sondern in steter Bewegung, und ein gegenseitiges Anprallen derselben annimmt; die einfache, doppelte oder dreifache Bindung sei nichts anderes, als ein- zwei- oder dreimaliges Aneinanderprallen der Moleküle in derselben Zeiteinheit. So erscheint die von ihm aufgestellte Formel für das Benzol als Ausdruck folgender Vorstellung.

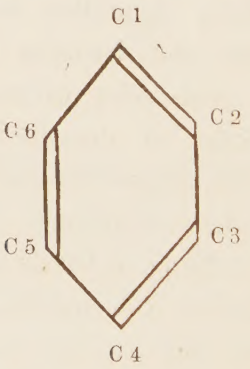
»Jedes Kohlenstoffatom prallt in derselben Zeiteinheit dreimal an zwei andere Kohlenstoffatome an, und zwar einmal an das eine und zweimal an das andere. In derselben Zeiteinheit trifft es auch einmal mit dem Wasserstoffatome, welches während derselben Zeit seine Bahn einmal zurücklegt, zusammen So prallt Kohlenstoff 1. in der ersten Zeiteinheit zweimal gegen 6 und ein-

*) Annal. Chem. und Pharm. 1872, 162, 83. —

mal gegen 2, in der nächst zweiten Zeiteinheit aber umgekehrt einmal gegen 6 und zweimal gegen 2. Drückt man diese Beziehungen durch die Formel aus, so hat man in der ersten Zeiteinheit dies Schema:



für die zweite Zeiteinheit folgendes:



Man sieht also, dass jedes Kohlenstoffatom an die beiden anderen, mit welchen es zusammerstösst, gleich oft anprallt, also zu seine Nachbarn genau in derselben Beziehung steht; die Verschiedenheit der Stelle 1,2 und 1,6 demnach nur eine scheinbare, keine wirkliche ist.

Die gewöhnliche Benzolformel drückt natürlich nur die in einer Zeiteinheit erfolgten Stösse, also die eine Phase aus.«

Aus dem einfachsten Vertreter dieser Art von Verbindungen, dem Benzole, leiten sich durch Vertretung der Wasserstoffatome durch andere Atome oder Atomgruppen die Derivate des Benzols ab.

Wird ein Wasserstoffatom durch ein einwerthiges Element oder eine einwerthige Atomgruppe ersetzst, so entstehen die Monoderivate, welche nur in einer Modification existiren können.*) So kennt man bis jetzt nur eine Verbindung von der Formel C_6H_5COOH, die Benzoesäure, nur eine von der Formel C_6H_5OH, das Phenol, u. s. w.

Werden aber zwei Wasserstoffatome im Ringe ersetzt, so entstehen die Biderivate, welche der Theorie nach in drei Modificationen existiren können, bedingt durch die relativ verschiedene Stelle der vertretenden Atome.

Derivate, bei denen die eintretenden Atome die Stelle 1,2 einnehmen, nennt man Orthoderivate.

Der zweite Isomeriefall entsteht, wenn die eintretenden Atome die Stelle 1,3 einnehmen; diese Art von Derivaten werden Metaderivate genannt.

*) Die von Socoloff dargestellten drei Monochlorbenzole sind noch zweifelhaft. Ebenfalls die von Otto und Jungfleisch dargestellten drei Pentachlorbenzole sind neuerdings von Ladenburg als identisch nachgewiesen.

Drittens können die Atome die Stelle 1,4 einnehmen, und so entstehen die Paraderivate.

So kennt man drei Verbindungen von der Formel:

$$C_6H_4 \begin{matrix} -CO.OH \\ -CO.OH \end{matrix}$$

1) Die Phtalsäure 1,2. 2) Die Isophtalsäure 1,3. 3) Die Terephtalsäure 1,4.

Die Anzahl der Isomerien bei den Biderivaten ändert sich nicht, wenn die eingetretenen Atome verschiedene sind. Denn das Umkehren der Ordnung 1,3 und 3,1 hat keinen Einfluss. So kennt man nur drei isomere Verbindungen von der Formel:

$$C_6H_4 \begin{matrix} -OH \\ -CO.OH \end{matrix}$$

1) Salicylsäure 1,2 2) Oxybenzoesäure 1,3. 3) Paraxybenzoesäure 1,4.

Diese Art von Derivaten sind am genauesten studirt worden und alle Ergebnisse haben zur Stütze der Kekulé'schen Theorie gedient.

Bei den Triderivaten, Identität der eintretenden Atome vorausgesetzt, sind nur drei Isomeriefälle möglich. Sind aber die eintretenden Elemente verschieden, so vermehren sich die Isomerien bedeutend; denn die Reihenfolge derselben muss dann in Betracht gezogen werden.

Sehr abweichend von der eben erörterten Theorie

ist die von Kolbe.*) Er nimmt an, dass das Benzol eine den Triaminen ähnliche Constitution habe, nämlich ein Tricarlol sei, d. h. eine Verbindung von drei Atomen Kohlenstoff mit drei dreiwerthigen Methinen CH^{III} und drei Atomen Wasserstoff, die er typische nennt.

$$C_3 \begin{cases} CH^{III} \\ CH^{III} \\ CH^{III} \\ H.H.H \end{cases}$$

Kolbe nimmt an, dass die Wasserstoffe des Methins verschieden seien von den dreien Typischen und stellt das Phenyl $C_6 \begin{cases} H_3 \\ H_2 \end{cases}$ als selbstständiges Radical hin, wobei die drei oberen Wasserstoffe dem Methin angehören, die unteren die Typischen darstellen sollen.

Nach dieser Theorie entstehen die Monoderivate durch Ersetzung eines der Wasserstoffe des Methins oder eines der Typischen, so dass bei den Monoderivaten zwei Isomerien möglich sind. So nimmt Kolbe zwei Benzoesäuren an, denen er folgende Constitution gibt:

$$C_3 \begin{cases} CH^{III} \\ CH^{III} \\ CH^{III} \\ H.H.CO.OH \end{cases}$$

Benzoesäure.

$$C_3 \begin{cases} CH \\ C.CO.OH \\ CH \\ H.H.H \end{cases}$$

Isobenzoesäure.

*) Chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe 1869, 8. — Journal für praktische Chemie. 1871, 3, 135. —

ebenfalls zwei Phenole:

$$C_3\begin{cases}CH\\CH\\CH\\H.H.OH\end{cases}$$

Phenol.

$$C_3\begin{cases}CH\\C—OH\\CH\\H.H.H\end{cases}$$

Isophenol.

Bis jetzt kennt man aber nur eine Benzoesäure und nur ein Phenol.

Bei den Biderivaten sieht die Kolbe'sche Hypothese vier isomere Verbindungen voraus, obwohl bis jetzt von diesen Biderivaten nur drei bekannt sind. So muss z. B. ausser der Ortho- und Paraoxybenzoesäure, welche er vom Phenol: $C_6\begin{cases}H_3\\H_2\end{cases}OH$ ableitet:

$$1.\ C_6\begin{cases}H_3\\H.CO.OH\end{cases}OH$$

Salicylsäure als carboxylirtes Phenol.

$$2.\ C_6\begin{cases}H_2.CO.OH\\H_2\end{cases}OH$$

Paraoxybenzoesäure,

und der Oxybenzoesäure:

$$3.\ C_6\begin{cases}H_3\\H.OH\end{cases}CO.OH$$

oder vielmehr Oxyphenylcarbonsäure, welche man durch eine einfache Betrachtung auf die Benzoesäure zurückführen

könnte, noch eine vierte existiren, welche das Hydroxyl als Substitut eines der Methinwasserstoffe in Phenyl enthält, von der Formel:

$$4.\ C_6 \left\{ \begin{matrix} H_2\,OH \\ H_2 \end{matrix} \right\} CO\,.\,OH$$

Von diesen Theorien hat die Kekulé'sche die Oberhand gewonnen und die Mehrzahl der Chemiker bekennt sich zu derselben.

Trotz der zahlreichen Untersuchungen blieben doch einige Lücken in der Benzolreihe, die erst nach und nach ausgefüllt worden sind. So wurde z. B. von den drei Nitrophenolen das zweite 1,3 neuerdings von Fittig entdeckt, das dritte fehlende Nitroanilin wurde von Zincke aus γ—Brommitrobenzol erhalten. Ebenfalls kannte man seit langer Zeit zwei Brombenzoesäuren, die Meta- und die Parasäure; die dritte, die Orthosäure, wurde in unreinem Zustande erst von v. Richter dargestellt, und zwar aus Benzolderivaten, welche die Entstehung von Orthoderivaten der Benzoesäure keineswegs erwarten liessen. Die Richter'sche Methode wird weiter unten ausführlich erwähnt.

Bekanntlich sind die der Meta- und Parareihe angehörenden Halogenderivate der Benzoesäure leichter zugänglich, als die der Orthoreihe. Zur Darstellung derselben bedient man sich verschiedener Methoden.

Erstens erhalten wir sie durch direkte Einwirkung der

Halogen auf Benzoesäure, wobei meistentheils der Metareihe angehörende Derivate entstehen. Durch Erhitzen von Brom und Benzoesäure in zugeschmolzenem Rohre entsteht die Metabrombenzoesäure.

Bei der zweiten Darstellungsweise derselben, wobei ausschliesslich der Orthoreihe angehörende Derivate entstehen, dient als Ausgangspunkt die Salicylsäure und die Anthranilsäure. Durch Einwirkung von PCl_5 auf Salicylsäure bildet sich zunächst Orthochlorbenzoylchlorür, und durch Verseifung desselben mit Wasser die Orthochlorbenzoesäure:

$$C_6H_4\begin{matrix}-OH\\-CO.OH\end{matrix} + 2PCl_5 =$$

$$2POCl_3 + 2HCl + C_6H_4\begin{matrix}-Cl\\-CO.Cl\end{matrix}$$

Orthochlorbenzoylchlorür

$$C_6H_4\begin{matrix}-Cl\\-CO.Cl\end{matrix} + H_2O = HCl + C_6H_4\begin{matrix}-Cl.\\-CO.OH\end{matrix}$$

Will man ferner zur Darstellung von Halogensubstitutionsprodukten der Benzoesäure die Anthranilsäure als Ausgangspunkt wählen, so führt man diese durch Einwirkung von salpetriger Säure in die Salpetersäure Diazobenzoesäure über:

$$C_6H_4\begin{matrix}-CO.OH\\-NH_2\end{matrix} - OH.NO_2 + OH.NO =$$

$$2H_2O + C_6H_4\begin{matrix}-CO.OH\\-N=N-O.NO_2\end{matrix}$$

Salpetersäure Diazobenzoesäure.

Aus dieser lassen sich durch Halogenwasserstoffe Halogensubstitutionsprodukte der Benzoesäure gewinnen:

$$C_6H_4\begin{matrix}-CO.OH\\ -N=N-O.NO_2\end{matrix} + HJ =$$

$$N_2 + OH.NO_2 + C_6H_4\begin{matrix}-J\\ -CO.OH.\end{matrix}$$

Zu einer direkten Darstellungsweise dienen die Halogenderivate des Toluols. Diese liefern bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure nur Parasäure, indem die Orthoverbindungen bei Anwendung desselben Oxydationsgemisches völlig verbrennen. So erhielt Wroblevsky aus Meta- und Parachlortoluol Meta- und Parachlorbenzoesäure, während das aus Orthotoluidin dargestellte Orthochlortoluol bei der Oxydation völlig verbrannte.

Von den Bromtoluolen kennt man drei Isomere:

1) Orthobromtoluol, flüssig, bei 182° siedend.

2) Metabromtoluol, ebenfalls flüssig, bei 182° siedend.

3) Parabromtoluol, fest, bei 28°,5 schmelzend.

Das erste und dritte werden als Gemenge durch direkte Einwirkung von Brom auf Toluol in der Kälte erhalten. Man erhält das erste in ganz reinem Zustande aus dem Orthotoluidin. Das Metabromtoluol wird ausschliesslich aus Metaamidotoluol durch Vermittlung der Diazoverbindungen dargestellt. Von diesen dreien

lieferten bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure das Meta- und Parabromtoluol Meta- und Parabrombenzoesäure, dagegen verbrannte das Orthochlortoluol bei der Oxydation mit dem oben genannten Gemische völlig.

Ausserdem existirt noch eine vierte Darstellungsweise, welche von v. Richter*) entdeckt wurde. Er liess auf Halogennitroprodukte des Benzols KCN einwirken in der Absicht, das Brom zu eliminiren, und so ein Nitrocyanid zu erhalten, woraus eine Nitrobenzoesäure durch Kochen desselben mit alkoholischer Kalilauge entstehen sollte; die Reaction aber verlief unerwartet ganz anders. Es hatte sich unter Austritt der Gruppe NO_2 als KNO_2 ein Halogencyanid gebildet, nach der Gleichung:

$$C_6H_4 \begin{matrix} -Br \\ -NO_2 \end{matrix} + CNK = C_6H_4 \begin{matrix} -Br \\ -CN \end{matrix} + KNO_2$$

und durch Kochen desselben mit alkoholischer Kalilauge eine Brombenzoesäure.

Aus zwei Bromnitrobenzolen (der Meta- und Parareihe angehörend) erhielt er zwei Brombenzoesäuren. Aus dem bei 125° schmelzenden Bromnitrobenzol, der Parareihe angehörend, erhielt er eine der Metareihe angehörende Säure, welche bei 152° schmilzt. Aus dem bei 56° schmelzenden, der Metareihe angehörenden Brom-

*) Deutsche Gesellschaft. Berichte 1871, 21, 459. —

nitrobenzole erhielt er eine bei 137° schmelzende, der Orthoreihe angehörende Säure. Das Auffallende dabei ist ausser dass aus Metaderivaten Orthoderivate entstehen können, auch der niedrige Schmelzpunkt der letzten Säure, welcher mit dem der Orthochlorbenzoesäure zusammenfällt; bis Zincke, welcher dieselbe Säure aus dem Orthobromtoluol durch zweckmässige Oxydation mit HNO_3 erhalten hat, zeigte, dass die von Richter erhaltene Säure nicht rein gewesen war. Er lieferte den Beweis dazu, indem er die Säure nach der Richter'schen Methode darstellte und nach mehrmaligem Reinigen den Schmelzpunkt derselben bei 148° fand.

Man sieht daraus, dass die Orthoderivate erstens schwer und zweitens nur unrein erhalten werden konnten; und gerade deshalb blieben sie auch meistentheils ununtersucht und schlecht charakterisirt. Nachdem aber Zincke gezeigt hat, dass durch zweckmässige Oxydation der Orthohalogenderivate des Toluols leicht eine reine und reichliche Ausbeute erlangt werden kann, unternahm ich auf Veranlassung und unter der Leitung desselben die nähere Untersuchung der Orthobrombenzoesäure, sowie die Darstellung ihrer Derivate.

Darstellung der Orthobrombenzoesäure.

Zur Darstellung der Orthobrombenzoesäure werden in einem geräumigen Kolben jedesmal 32 gr. Bromtoluol, welches von dem festen möglichst befreit war, und 72 gr. übermangansaures Kali mit ungefähr 900 gr. Wasser versetzt und bei aufsteigendem Kühler vier bis fünf Stunden lang gekocht. Dann wird das unangegriffene Bromtoluol mit Wasserdämpfen überdestillirt, das noch vorhandene übermangansaure Kali in der Hitze auf Zusatz von etwas Alkokol zersetzt, und von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirt. Aus dem Filtrat wird nach dem Erkalten die Parasäure durch Salzsäure gefällt. Die Lösung, worin sich die Orthosäure befindet, wird zur Concentration eingedampft. Die Säure scheidet sich in Form einer wolligen Masse aus, welche aus kleinen Nadeln besteht. Dass auch bei Anwendung des übermangansauren Kali als Oxydationsmittel ein Theil der Säure verbrannte, zeigt die Bildung von Oxalsäure und Bromkalium, welche in der Mutterlauge zurückblieben und bei gehöriger Concentration krystallisirt erhalten werden können. Eine nicht geringe Menge von Orthosäure wird mit der Parasäure gefällt. Zur Gewinnung derselben wurde die ausgeschiedene Parasäure mit Wasser gekocht und heiss abfiltrirt. Beim Erkalten

scheidet sich die etwa gelöste Parasäure wieder aus, wohingegen die Orthosäure in der Lösung bleibt. Nach dem Entfernen der Parasäure wird das Filtrat zur Concentration eingedampft. Dass auf diese Weise keine Spur von Parasäure in der Lösung geblieben war, erkannte ich durch die bei jeder Abscheidung vorgenommene Bestimmung des Schmelzpunktes, welcher nie über 147 stieg. Dampft man aber die Lösung gleich warm ein, so erhält man jedesmal ein Gemenge von Ortho- und Parasäure, deren Trennung durch die verschiedene Löslichkeit der Bariumsalze gelingt. Zu weiterer Reinigung der Säuren dient das Baryumsalz. Zu dem Zwecke wurde die Säure mit wenig Wasser übergossen und beim Kochen Barythydrat bis zur alkalischen Reaction zugesetzt. Darauf wurde der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Das Salz scheidet sich beim Eindampfen in Häuten ab, welche nach dem Trocknen eine spröde seidenglänzende Masse bilden. Aus gewöhnlichem Alkohol auskrystallisirt, scheidet sich das Salz in weissen concentrischen Nadeln aus, aus welchen die reine Säure gefällt wurde.

Orthobrombenzoesäure.

Die aus dem Bariumsalze ausgefällte Säure krystallisirt aus heissem Wasser in langen weissen Nadeln, schmilzt bei 150° und submilirt in feinen Blättchen,

welche denselben Schmelzpunkt besitzen. Sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich, ausserordentlich leicht löslich in Alkohol und Aether, woraus sie in derselben Form krystallisirt werden kann.

Sie bildet wohl charakterisirte Salze. Die der Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich in Wasser, die der schweren Metalle meist schwer löslich. Sie ist eine schwache Säure und wird aus alkoholischer Lösung einiger ihrer Salze durch gasförmige Kohlensäure ausgetrieben. —

Analyse der Säure.

Zur Analyse wurde die Säure zweimal aus Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet.

a. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.

I. 0,5089 gr. der trocknen Säure lieferten 0,7789 gr. CO_2. Die Wasserwägung verunglückte.

II. 0,5170 gr. der Säure lieferten 0,7870 gr. CO_2 und 0,1354 gr. H_2O.

Für die Formel:

$$C_6H_4 \begin{matrix} -Br \\ -CO.OH \end{matrix}$$

	berechnet	gefunden I	gefunden II
$C_7 = 84$	41,79	41,73	41,53
$H_5 = 5$	2,49	—	2,92
$Br = 80$	39,80	—	—
$O_2 = 32$	15,92	—	—
201	100,00		

Bei le Analysen wurden mit gekörntem und gepulvertem Bleichromat ausgeführt.

b. Brombestimmung.

Die Brombestimmung wurde mit gebranntem Marmor ausgeführt, lieferte jedoch jedesmal ungenügende Resultate; ich führe eins von diesen an:

I. 0,4013 gr. der trocknen Substanz lieferten 0,3682 gr. Br Ag

Besser gestalteten sich die Resultate nach der Methode von Carius:

II. 0,3709 gr. Substanz mit rauchender Salpetersäure und einigen Stücken von Kaliumdichromat vier Tage lang in zugeschmolzener Röhre mit Silbernitrat auf 180° erhitzt, lieferten 0,3497 gr. Br Ag.

Für die Formel:

$$C_6H_4 \begin{matrix} -Br \\ -CO.OH \end{matrix}$$

berechnet	gefunden	
	I	II
Br = 39,80	39,02	40,12

Derivate der Säure.

1. Kaliumsalz.

$$C_6H_4 \begin{matrix} -Br. \\ -CO.OK + 2H_2O \end{matrix}$$

Das Kaliumsalz wurde aus dem Baryumsalze durch Zersetzung des letzteren mit Kaliumcarbonat dargestellt. Es ist leicht löslich in Wasser, wie in Alkohol, und krystallisirt aus dem ersteren Lösungsmittel über Schwefelsäure gestellt in ausgezeichneten grossen glasglänzenden durchsichtigen Tafeln, welche dem Klinorhombischen Systeme angehören. An der Luft verwittert das Salz nicht. In Capillarröhrchen erhitzt schmilzt es bei 245° ohne sich zu zersetzen.

a. Krystallwasserbestimmung.

0,5690 gr. des lufttrockenen Salzes verlieren im Platintiegel erhitzt erst nach anhaltendem Erhitzen bis auf 180° 0,740 gr. H_2O.

Für die Formel:

$$C_6H_4 \begin{matrix} -Br \\ -CO.OK \end{matrix} + 2H_2O$$

berechnet	gefunden
Krystallwasser = 15,07	14,94

b. Kaliumbestimmung.

0,4248 gr. des entwässerten Salzes wurden im Platintiegel bei gelinder Hitze auf Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure verkohlt, sodann reines schwefelsaures Ammon zugesetzt und in einer CO_2 Atmosphäre, um das saure Salz in das neutrale überzuführen, geglüht, und als schwefelsaures Kali gewogen, = 0,1567 K_2SO_4, entsprechend 0,0703 Kalium.

Für die Formel:

$$C_6H_4 \begin{matrix} -Br \\ -CO.OK \end{matrix}$$

berechnet	gefunden
K = 16,35	16,54

2. Natriumsalz.

$$C_6H_4 \begin{matrix} -Br \\ -CO.ONa \end{matrix}$$

Das Natriumsalz wurde ganz analog dem Kaliumsalze dargestellt. Es ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser wie in Alkohol, aus welchem es in fettig sich anfühlenden glänzenden Blättchen krystallisirt. In sehr wenig Wasser gelöst und über Schwefelsäure gestellt krystallisirt es in dem Kaliumsalze ähnlichen Krystallen.

Natriumbestimmung.

0,4597 gr. des bei 150° getrockneten Salzes lieferten 0,1558 gr. Na_2SO_4 entsprechend 0,0504 Na

Für die Formel:

$$C_6H_4 \begin{matrix} -Br \\ -CO.ONa \end{matrix}$$

berechnet	gefunden
Na = 10,31	10,96

3. Baryumsalz.

$$\begin{matrix} C_6H_4 \begin{matrix} -Br \\ -CO \end{matrix} O \\ C_6H_4 \begin{matrix} -Br \\ -CO.O \end{matrix} \end{matrix} = Ba + 2C_2H_5.OH$$

Das Baryumsalz wurde, wie oben gesagt, durch Auflösen der Säure in Barythydrat dargestellt. Aus Alkohol krystallisirt das Salz in langen concentrischen Nadeln, welche an der Luft leicht verwittern In Wasser ist es ausserordentlich leicht löslich und krystallisirt daraus nach langem Stehen über Schwefelsäure in concentrisch-schaligen Gebilden.

Baryumbestimmung.

0,5057 gr. des bei 120° getrockneten Salzes geben 0,2152 gr. $BaSO_4$ entsprechend 0,1265 gr. Ba.

Für die Formel:

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}-Br\\-CO.O\end{matrix}\right)_2Ba$$

berechnet	gefunden
Ba = 25,51	25,01

Es sind bis jetzt nur einige Fälle bekannt, wo Salze aus Alkohol krystallisirt denselben als Krystallalkohol binden können. Zincke hat zuerst nachgewiesen, dass das Baryumsalz der Benzilsäure Krystallalkohol enthält.

Um nun zu entscheiden, ob das Baryumsalz dieser Säure Krystallalkohol enthält, unternahm ich zwei Alkoholbestimmungen.

Zu dem Zwecke wurde ein Theil des lufttrockenen Salzes in das Liebig'sche Trockenrohr gebracht und

einerseits mit dem Gasometer, andererseits mit der Verbrennungsröhre in Verbindung gesetzt Dann wurde ein langsamer Luftstrom über das bis auf 100° erhitzte Salz geleitet und die Verbrennungsprodukte wurden vorn aufgefangen.

I. Einige Gramm des Salzes lieferten, nachdem ein Theil des Alkohols verbrannt war,

0,0634 gr. H_2O entsprechend = 0,0071 H.

und

0,0845 gr. CO_2 entsprechend = 0,0230 C.

II. 3,0463 gr. des Salzes bei dem zweiten Versuche lieferten:

0,078 gr. H_2O entsprechend = 0,0086 H.

und

0,0936 gr CO_2 entsprechend = 0,0254 C.

Das Gewichtsverhältniss des Wasserstoffes zum Kohlenstoffe im Alkohol:

	berechnet	gefunden	
		I	II
H	1	1	1
C	4	3,5	3

Es unterliegt also keinem Zweifel, dass das Salz Krystallalkohol enthält.

Krystallalkoholbestimmung.

3,0463 gr. des lufttrockenen Salzes auf 120° bis zu constantem Gewichte erhitzt, verloren 0,4468 gr.

Für die Formel:

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}-Br\\-CO.O\end{matrix}\right)_2Ba + 2C_2H_5.OH$$

	berechnet	gefunden
Krystallalkohol	17,12	17,22

Die Salze verschiedener aromatischer Säuren werden durch gasförmige Kohlensäure zerlegt.*) Es bilden sich dabei entweder saure Salze, indem ein Theil des Baryums als $BaCO_3$ gefällt wird, oder es tritt eine vollständige Zerlegung in Säure und in kohlensaures Salz ein.

Um das Verhalten des orthobrombenzoesauren Baryums gegen gasförmige CO_2 zu studiren, wurden 1,1695 gr. des Salzes in ungefähr 100 gr. gewöhnlichem Alkohole gelöst und zwei Stunden lang CO_2 eingeleitet. Es trat bald eine Ausscheidung ein. Nach zweistündigem Einleiten wurde von dem ausgeschiedenen $BaCO_3$ abfiltrirt und der mit Alkohol ausgewaschene Niederschlag gewogen = 0,2063 $BaCO_3$ entsprechend = 0,2981 Ba.

Die 1,1695 gr. des Salzes enthalten 0,2981 Ba.

Es war demgemäss gerade die Hälfte des Baryums als $BaCO_3$ ausgeschieden.

*) Thanisch, Doctordissertation, S. 30.

Ob im Filtrat ein saures Salz von der Constitution

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}-Ba\\-CO.O\end{matrix}\right)_2Ba,\quad 2C_6H_4\begin{matrix}-Ba\\-CO.OH\end{matrix}$$

vorhanden sei, in der Annahme, dass die Reaction folgendermassen vor sich gegangen wäre:

$$2\left(C_6H_4\begin{matrix}-Br\\-CO.O\end{matrix}\right)_2Ba + CO_2 + H_2O =$$

$$BaCO_2 + \left(C_6H_4\begin{matrix}-Br\\-CO.O\end{matrix}\right)_2Ba, 2C_6H_4\begin{matrix}-Br\\-CO.OH\end{matrix}$$

oder ob eine einfache Zersetzung des Salzes in freie Säure und in $BaCO_3$ eingetreten sei, versuchte ich durch zwei Versuche zu unterscheiden.

Das von dem ausgeschiedenen $BaCO_3$ Filtrat wurde eingeengt und über Schwefelsäure gestellt; es schieden sich weisse lange Nadeln aus, welche auf den Baryumgehalt untersucht worden sind.

0,5603 gr. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2331 gr. $BaSO_4$ entsprechend = 0,1423 gr. Ba.

Für die Formel des neutralen Salzes:

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}-Br\\-CO.O\end{matrix}\right)_2Ba$$

berechnet	gefunden
Ba = 25,51	25,22

Demgemäss war das auskrystallisirte Salz als das neutrale festgesetzt.

Die Mutterlauge wurde mit Wasser versetzt; es schied sich sofort die in Alkohol leicht lösliche Säure aus; das Resultat von beiden Versuchen war also das, dass hier eine einfache Zerlegung vorliegt.

1. Calciumsalz.

$$\begin{matrix} C_6H_4 \begin{matrix} -Br \\ -CO.O \end{matrix} \\ C_6H_4 \begin{matrix} -Br \\ -CO.O \end{matrix} \end{matrix} = Ca + 3H_2O$$

Das Calciumsalz wurde durch Kochen der Säure mit $CaCO_3$ dargestellt. Aus Alkohol krystallisirt, scheidet sich das Salz in weissen flockigen Massen aus. Es ist in Wasser wie in Alkohol schwerer löslich, als das Baryumsalz. Der Versuch, das Salz in besserer Form zu erhalten, ist nicht gelungen; es schied sich jedesmal in der oben angegebenen Form aus. Eine Untersuchung, ob es durch gasförmige CO_2 zerlegbar wäre, ergab keine Resultate. Durch diese letzte Eigenschaft, durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser wie in Alkohol, durch seine schlecht charakterisirte Krystallisation, und besonders, dass es aus Alkohol krystallisirt, keinen Krystallalkohol enthält, wie das Baryumsalz, unterschcidet es sich wesentlich von demselben.

a. Krystallwasserbestimmung.

1,7828 gr. des lufttrocknen Salzes im Liebig'schen

Rohre bis zum constanten Gewichte erhitzt, gaben = 0,1807 gr Wasser ab.

Für die Formel:

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}-Br\\-CO.O\end{matrix}\right)_2Ca + 3H_2O$$

	berechnet	gefunden
Krystallwasser	= 10,93	10,68

b. Calciumbestimmung.

Das Salz wurde in Wasser gelöst, der Kalk als oxalsaurer Kalk gefällt und als CaO gewogen.

0,5367 gr. des trockenen Salzes gaben 0,0681 CaO entsprechend 0,0486 Ca.

Für die Formel:

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}-Br\\-CO.O\end{matrix}\right)_2Ca$$

	berechnet	gefunden
Ca	= 9,09	9,05

5. Kupfersalz.

$$\begin{matrix}C_6H_4\begin{matrix}-Br\\-CO.O\end{matrix}\\C_6H_4\begin{matrix}-Br\\-CO.O\end{matrix}\end{matrix} = Cu + H_2O$$

Das Kupfersalz zeigt verschiedene Eigenthümlichkeiten, welche mich zu einer eingehenden Untersuchung desselben veranlassten.

Das Salz wurde aus dem Baryumsalze dargestellt. Eine mässig verdünnte Lösung des Baryumsalzes wurde in der Kälte bis zu vollständiger Umsetzung mit $CuSO_4$ versetzt, das ausgeschiedene $BaSO_4$ entfernt und das Filtrat behufs Concentration zum Abdampfen gestellt. Nach einigen Minuten fing das Salz an, in intensiv grünen Blättchen auszufallen; bei weiterem Erwärmen scheidet sich das Salz vollständig aus. Dasselbe schmilzt bei 257° unter Zersetzung und verliert an der Luft seine schöne grüne Farbe, indem es matter und matter wird. Ist das Salz einmal aus Wasser ausgeschieden, so löst es sich in kaltem Wasser nicht mehr auf und in heissem erst nach langem Kochen. In absolutem Alkohole ist das Salz in der Kälte löslich, woraus es bei langsamer Verdünstung in schönen grünen feinen Nadeln auskrystallisirt, welche bei 257° unter Zersetzung schmelzen. Diese verlieren an der Luft ebenfalls ihre grüne Farbe.

a. **Wasserbestimmung.**

4,2466 gr. des lufttrocknen Salzes verloren 0,1655 gr. H_2O.

Für die Formel:

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}-Br\\-CO.O\end{matrix}\right)_2Cu + H_2O$$

	berechnet	gefunden
Krystallwasser	= 3,89	4,05

b. Kupferbestimmung.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass das Kupfersalz mit concentrirter HCl zerlegt und aus der mit Wasser ziemlich verdünnten Lösung das Kupfer mit H_2S als CuS gefällt wurde.

0,5861 gr. des trocknen Salzes lieferten 0,1024 gr. CuS entsprechend 0,0817 Cu.

Für die Formel:

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}-Br\\-CO.O\end{matrix}\right)_2Cu$$

berechnet	gefunden
Cu = 13,68	13,93

Zu beiden Analysen diente das aus Wasser in Blättchen ausgeschiedene Salz.

Beim Kochen des in absolutem Alkohole gelösten Salzes tritt eine Zersetzung ein; es scheidet sich ein himmelblauer Niederschlag aus. Um diese Zersetzung näher zu untersuchen, wurde eine abgewogene Menge des Kupfersalzes in absolutem Alkohole gelöst und bei aufsteigendem Kühler eine Zeit lang gekocht. Die Ausscheidung trat gleich ein. Der Niederschlag wurde auf das Filter gebracht, mit absolutem Alkohole ausgewaschen und bei 160° getrocknet. Es trat bei dieser Temperatur keine Veränderung ein.

2,6118 gr. des angewandten Salzes hinterliessen nach dem Kochen 0,7563 gr. Niederschlag.

Um mich zu überzeugen, ob sich überhaupt im Niederschlage eine organische Substanz befinde, liess ich, nachdem ich zuerst ein constantes Gewicht durch Erhitzen bis auf 166° erreicht hatte, die Temperatur auf 180° steigen.

Die Substanz fing an zu verkohlen. Nun wurde der Niederschlag mit conc. HCl zersetzt und das Kupfer als CuS bestimmt.

Die 0,7563 gr. des trocknen Niederschlages gaben 0,2288 gr. CuS, entsprechend 0,1701 gr. Cu.

Für die Formel:

$$C_6H_4 \begin{matrix} -Br \\ -CO_2 . CuOH \end{matrix}$$

berechnet	gefunden
Cu = 24,06	23,44

Aus dem Filtrat schied sich nach einiger Concentration ein in langen prismatischen Nadeln von intensiv grüner Farbe krystallisirendes Salz aus, welches bei 258° unter Zersetzung schmolz und demgemäss identisch mit dem neutralen war. Nachdem der grösste Theil des Salzes auskrystallisirt, wurde die Mutterlauge mit Wasser versetzt. Es fiel sogleich die in Alkohol ausserordentlich leicht lösliche Säure aus.

Die Bildung des basischen Salzes beruht wahrscheinlich darauf, dass ein Theil des neutralen Salzes unter Aufnahme von Wasser in Säure und in das in

Alkohol sowohl wie in Wasser unlösliche basische Salz zerfällt, etwa nach der Gleichung:

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}-Br\\-CO.O\end{matrix}\right)_2Cu + H_2O =$$

$$C_6H_4\begin{matrix}-Br\\-CO.OH\end{matrix} + C_6H_4\begin{matrix}-Br\\-CO.O.Cu.OH\end{matrix}$$

Das basische Salz ist in heissem Wasser unlöslich.

6. Bleisalz.

$$C_6H_4\begin{matrix}-Br\\-CO.O\end{matrix}\\C_6H_4\begin{matrix}-Br\\-CO.O\end{matrix} = Pb + C_2H_5.OH$$

Die Darstellung dieses Salzes bot manche Schwierigkeiten, welche grösstentheils in seiner langsamen Krystallisation ihren Grund hatten. Indem eine wässrige Lösung des Baryumsalzes der Säure mit Bleiacetat versetzt wurde, fiel das Salz als eine weisse flockige Masse aus, welche sich in kochendem Wasser unter Zurücklassung eines harzigen Rückstandes löste. Verschiedene Bleibestimmungen ergaben abweichende Resultate.

Bei der zweiten Darstellung des Salzes mittelst Bleinitrat schied sich dasselbe ebenfalls in weissen Flocken ab, welche sich beim Umrühren zu einer harzigen Masse zusammenballten.

Dass eine beträchtliche Menge des Salzes in Lösung blieb, beweisst der Umstand, dass sich dasselbe nach einigem Stehen, rascher beim Kochen, als körnige Masse ausschied. Mit absolutem Alkohole lange gekocht löste es sich auf; die Lösung trübte sich allmählich bis zur Undurchsichtigkeit. Nach zwölf Stunden fing es an, in feinen weissen seideglänzenden Nadeln auszukrystallisiren, welche an der Luft verwitterten und bei 175° ohne Zersetzung schmolzen.

a. Bleibestimmung.

Die Bleibestimmung wurde so ausgeführt, dass das bei 130° getrocknete Salz in Essigsäure aufgelöst, das Blei als $PbSO_4$ gefällt und bestimmt wurde.

1,0257 gr. Salz lieferten 0,521 gr. $PbSO_4$ entsprechend 0,355 gr. Pb.

Für die Formel:

$$\left(C_6H_4 \begin{matrix} -Br \\ -CO.O \end{matrix}\right)_2 Pb$$

berechnet	gefunden
Pb = 34,26	34,61

Wie oben angegeben war, verwittern die Krystalle an der Luft sehr rasch. Um nun zu entscheiden, ob sie Krystallwasser oder Krystallalkohol enthalten, wurde

das Salz auf dieselbe Weise, wie das Baryumsalz untersucht.

Bei 100° fing es an zusammenzusickern, indem es gleichzeitig fest wurde und seine Krystallform verlor; bei 176° fing es an zu schmelzen, bei 180° war es ganz geschmolzen. Nach dem Erkalten stellte es eine glasartige Masse dar. Die Verbrennungsprodukte wurden vorn aufgefangen und gewogen.

2,039 gr. des lufttrockenen Salzes ergaben, nachdem eine Zeit lang der Alkohol über glühendes Kupferoxyd geleitet war, folgende Resultate:

0,1538 gr. CO_2 entsprechend = 0,0419 : C

und

0,1165 gr. H_2O entsprechend = 0,0129 : H

	berechnet	gefunden
$\frac{H}{C}$	$= \frac{1}{4}$	$\frac{1}{3,3}$

Der Gesammtverlust betrug 0,1436 gr.

Für die Formel:

$$\left(C_6H_4 \begin{matrix} Br \\ CO.O \end{matrix}\right)_2 Pb + C_2H_5.OH$$

	berechnet	gefunden
Krystallalkohol	= 6,57	7,55

7. Zinksalz.

$$\begin{matrix} C_6H_4 & -Br \\ & -CO.O \end{matrix} = Zn$$
$$\begin{matrix} C_6H_4 & -Br \\ & ---CO.O \end{matrix}$$

Das Salz wurde aus dem Barymsalz der Säure mittelst $ZnSO_4$ dargestellt. Nachdem das ausgeschiedene $BaSO_4$ entfernt war, wurde das Filtrat zur Concentration eingedampft. Es stellt eine feste glasige Masse dar, welche unter Wasser schmilzt und sich zuletzt auflöst. In Alkohol ist es ebenfalls löslich, und scheidet es sich nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure in harten kugligen Gebilden aus, welche schnurförmig an einander gereiht waren.

0,8245 gr. des bis zum constanten Gewichte getrockneten Salzes gaben 0,1128 gr. ZnO.

Für die Formel:

$$\left(\begin{matrix} C_6H_4 & -Br \\ & -CO.O \end{matrix}\right)_2 Zn$$

berechnet	gefunden
Zn = 13,90	13,70

8. Silbersalz.

Aus den Alkalisalzen der Säure dargestellt, fällt das Silbersalz als eine weisse käsige Masse aus, welche

in kaltem Wasser schwer, in heissem aber unter Schwärzung löslich ist. In Alkohol ist es ebenfalls löslich. Wegen seiner grossen Empfindlichkeit gegen Licht musste von einer Analyse desselben abgesehen werden.

9. Methyläther.

$$C_6H_4 \begin{matrix} -Br \\ -CO.O.CH_3 \end{matrix}$$

Der Aether wurde aus dem Sibersalze dargestellt. Trockenes Silbersalz wurde mit etwas absolutem Alkohole übergossen, und dazu mehr als die erforderliche Menge von CH_3J zugesetzt. Die Reaction trat sogleich bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwickelung ein. Zur Vollendung der Reaction wurde es eine Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt, von dem ausgeschiedenen AgJ abfiltrirt, und derselbe gut mit absolutem Alkohole ausgewaschen. Darauf wurde der meiste Alkohol und das überschüssig angewandte CH_3J überdestillirt und der Aether mit Wasser ausgefällt; derselbe schied sich in öligen Tropfen aus, welche vom Wasser getrennt und über Chlorcalcium vollständig entwässert wurden. Nach zweimaligem Rectificiren stellt er eine farblose aromatisch riechende Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei $246^0 - 247^0$ liegt. Er ist mit Wasser nicht mischbar; von Alkohol und Aether wird er leicht aufgenommen.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Die Analyse wurde mit Bleichromat ausgeführt. Der Gehalt an Kohlenstoff ergab sich etwas weniger, weil, wie bekannt, bei der Verbrennung von brom-, chlor- oder jodhaltigen Körpern mit Bleichromat das gebildete Brom-Chlor- oder Jodblei schmelzend Kohle einschliesst, welche auch durch die grösste Hitze nicht auszutreiben ist.

0,5336 gr. der Substanz ergaben 0,8486 gr. CO_2 und 0,157 gr. H_2O.

Für die Formel:

$$C_6H_4 \begin{matrix} -Br \\ -CO.O.CH_3 \end{matrix}$$

		berechnet	gefunden
C_8	= 96	44,65	43,36
H_7	= 7	3,25	3,63
Br	= 80	—	—
O_2	= 32	—	—
	215		

10. Aethyläther.

$$C_6H_4 \begin{matrix} -Br \\ -CO.O.C_2H_5 \end{matrix}$$

In eine alkoholische Lösung der Säure wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet, das Gemisch eine Zeit lang verschlossen sich selbst überlassen und nach 24 Stunden der

überschüssige Alkohol abdestillirt. Auf Zusatz von Wasser schied sich der Aether als eine dicke ölige Flüssigkeit aus; nachdem er mit CNa_2O_3 geschüttelt war und vom Wasser getrennt und über Chlorcalcium getrocknet, wurde er ebenfalls zweimal rectificirt. Er bildet eine farblose aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei $254^0 - 255^0$ siedet. Er ist ebenfalls mit Wasser nicht mischbar; von Alkohol wird er leicht aufgenommen.

Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Die Verbrennung wurde auf dieselbe Weise, wie beim Methyläther ausgeführt und aus demselben Grunde der Kohlenstoffgehalt etwas geringer gefunden.

0,2814 gr. Aether gaben 0,4720 gr. CO_2 und 0,1079 gr. H_2O.

Für die Formel:

$$C_6H_4 \begin{matrix} -Br \\ -CO.O.C_2H_5 \end{matrix}$$

		berechnet	gefunden
Cq =	108	47,16	45,77
Hq =	9	3,93	4,24
Br =	80	—	—
O_2 =	32	—	—
	229		

Nitroderivate der Orthobrombenzoesäure.

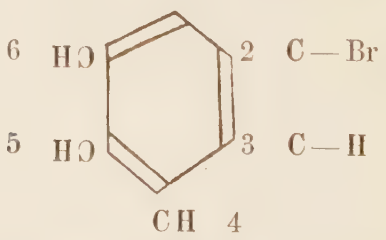
Von besonderem Interesse bei den aromatischen Verbindungen sind im Allgemeinen ihre Nitroprodukte, Derivate nämlich, welche an der Stelle eines Wasserstoffs im Benzolkerne die Gruppe NO_2 enthalten. Das meiste Interesse bieten diejenigen Nitroprodukte, welche aus den Monoderivaten der Benzoesäure entstehen. Bei diesen sieht die Theorie Isomeriefälle voraus, deren Existenz und Studium von grosser Wichtigkeit für dieselbe ist. Von diesen isomeren Verbindungen sind in der That nur wenige dargestellt und genau studirt. So kennt man bis jetzt nur vier Chlornitrobenzoesäuren, welche direkt aus den drei Chlorbenzoesäuren entstehen. Aus der Orthochlorbenzoesäure entsteht nur eine Nitrosäure; aus der Metachlorbenzoesäure erhielten Hübner und Ohly*) zwei Nitrosäuren, während die Parachlorbenzoesäure nur ein Nitroprodukt lieferte. Ebenfalls aus der Parabrombenzoesäure beim Nitriren nur eine Nitrosäure entsteht, dagegen aus der Metabrombenzoesäure erhielten die oben genannten Chemiker zwei Säuren.**)

*) Annal. Chem. und Pharm. 143. S. 230. — Jahresbericht für Chemie 19. S. 614.

**) Annal. Chem. Pharm. 149.

welche durch ihre verschiedene Löslichkeit leicht rein erhalten werden können, nämlich: α — Bromnitrobenzoesäure, in Wasser schwer löslich, bei 246° schmelzend, und die β — Bromnitrobenzoesäure, in Wasser leicht löslich, von 140° Schmelzpunkt. Man sieht daraus, dass die der Metareihe angehörenden Säuren für gewöhnlich und leicht zwei Nitroprodukte liefern, dagegen die der Ortho- und Parareihe angehörenden jede nur ein Derivat liefert. Allerdings lässt die Theorie bei den Nitroprodukten aus den Parasäuren nur ein Derivat zu; bei den Derivaten aus den Orthosäuren sieht die Theorie vier mögliche Isomerien voraus. Bein Nitriren der Orthobrombenzoesäure waren ebenfalls verschiedene Isomerien zu erwarten, je nach der Stelle, welche die Gruppe NO_2 im Ringe einnimmt

Aus dem Schema der Orthobrombenzoesäure ist ersichtlich,



dass die Gruppe NO_2, nachdem die Lage der beiden anderen Gruppen schon als 1,2 festgestellt ist, vier ver-

schiedene Stellen einnehmen kann und somit vier Nitrosäuren entstehen konnten.

α — 1,2,3. — β — 1,2,4. —
γ — 1,2,5. — δ — 1,2,6. —

Von diesen möglichen Isomerien ist blos der Hauptmenge nach die γ — Nitroorthobrombenzoesäure, und in sehr kleiner Menge eine zweite leicht lösliche Säure entstanden.

Ich habe nur die erste Säure und deren Derivate untersucht.

Darstellung der γ – Nitroorthobrombenzoesäure.

Trockene Orthobrombenzoesäure wurde mit etwas rauchender Salpetersäure übergossen. Die Säure löste sich in der Kälte auf. Zur Vollendung der Reaction wurde sie bis zum Verjagen der salpetrigsauren Dämpfe erwärmt nnd dann in kaltes Wasser gegossen. Die Säure schied sich sogleich in weissgelben Flocken aus. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen wurde sie aus heissem Wasser krystallisirt. In der Hoffnung, dass in der Mutterlauge eine zweite leicht lösliche Nitrosäure vorhanden sein konnte, wurde die Mutterlauge zur Concentration eingedampft. Es schied sich eine Säure aus, welche von 140^0 — 160^0 schmolz. Das Gemisch wurde

in das Baryumsalz verwandelt, und durch die verschiedene Löslichkeit der Baryumsalze konnte ich die Säuren trennen und die zweite Krystallisation als ein Gemisch von unangegriffener Säure und Nitrosäure nachweisen.

Nitroorthobenzoesäure.

$$C_6H_3 \begin{cases} -NO_2 \\ -Br \\ -CO.OH \end{cases}$$

Die aus dem Barymsalze gefällte und mit kochendem Wasser zum zweiten Male auskrystallisirte Säure stellt lange feine Nadeln dar, mit einem Stich ins Gelbliche, welche bei 179° — 180° schmelzen und erst bei 165° erstarren. Sie sublimirt ebenfalls in Nadeln, welche denselben Schmelzpunkt besitzen. In kaltem Wasser etwas löslich, ist sie in heissem leicht und in Alkohol ausserordentlich leicht löslich. Sie bildet nur eine Reihe wohl charakterisirter Salze. Ihre Aether sind fest und wohl krystallisirt.

Derivate der Nitrosäure.

1. Baryumsalz.

$$\left(C_6H_3 \begin{cases} -NO_2 \\ -Br \\ -CO.O \end{cases}\right)_2 Ba + 5H_2O$$

Das Baryumsalz wurde aus der Säure selbst durch Kochen derselben mit Barythydrat dargestellt. Nachdem der überschüssige Baryt durch CO_2 gefällt war, wurde das Filtrat zur Trockene eingedampft und aus Alkohol auskrystallisirt. Es bildet weisse mit einem Stiche ins Gelbliche concentrisch gruppirte Nadeln von prismatischer Form. In kaltem Wasser ist das Salz schwerer löslich, als das der Orthobrombenzoesäure und krystallisirt daraus in einzelnen Büscheln von strohgelber Farbe. An der Luft verwittern die Krystalle erst nach langer Zeit.

a. Baryumbestimmung.

0,3263 gr. des bei 130^0—170^0 getrockneten Salzes gaben 0,1218 gr. $BaSO_4$ entsprechend 0,0716 gr. Ba.

Für die Formel:

$$\left(C_6H_3\begin{matrix}-NO_2\\-Br\\-CO.O\end{matrix}\right)_2Ba$$

berechnet	gefunden
Ba = 21,85	21,91

b. Krystallwasserbestimmung.

3,8844 gr. des lufttrocknen Salzes verloren bis zu 170^0 erhitzt 0,5192 gr. Wasser.

Für die Formel:

$$\left(\begin{matrix} & -NO_2 \\ C_6H_3 & -Br \\ & -CO.O \end{matrix}\right)_2 Ba + 5H_2O$$

	berechnet	gefunden
Krystallwasser	= 14,35	15,42

2. Silbersalz.

Das Silbersalz wurde aus dem Natriumsalze mittelst $AgNO_3$ dargestellt; es fällt als ein weisser käsiger Niederschlag aus, in kaltem Wasser etwas, in heissem leicht löslich. Es ist gegen Licht sehr empfindlich, und nach wenigen Minuten schwärzte es sich. Wegen dieser Unbeständigkeit musste von einer Analyse desselben abgesehen werden.

3. Aethyläther.

$$\begin{matrix} & -NO_2 \\ C_6H_3 & -Br \\ & -CO.O.C_2H_5 \end{matrix}$$

Trockenes Silbersalz wurde mit absolutem Alkohole übergossen und C_2H_5J zugesetzt. Die Reaction trat sogleich ein, und wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet. Nachdem das ausgeschiedene AgJ abfiltrirt war und der überschüssige Alkohol, wie auch das C_2H_5J abdestillirt, wurde der Aether in kaltes

Wasser gegossen. Er schied sich sogleich als eine feste Masse aus. Mit CNa_2O_3 ausgewaschen, krystallisirt er aus gleichen Volumina Alkohol und Wasser in weissen feinen Nadeln, welche bei $65^0 - 66^0$ schmelzen. Er ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Wasser verseift er sich zu der Säure wieder.

Versuche zur Bestimmung der Stellung der Gruppe NO_2

Zur Bestimmung der Stelle der Gruppe NO_2 im Benzolringe konnte man die Nitroorthobrombenzoesäure durch Zinn und Salzsäure in Bromamidobenzoesäure überführen, um aus dieser letzten durch Eliminiren des Broms mittelst Natriumamalgam zu einer der bekannten Amidobenzoesäuren zu gelangen. Anstatt dieses langwierigen Weges wurde ein anderer eingeschlagen, welcher mit Sicherheit zu dem Endresultat geführt hat.

Es ist bekannt, dass bei verschiedenen aromatischen Verbindungen das Brom durch die Gruppe NH_2 ersetzt werden kann, wenn man eine concentrirte Lösung von NH_3 auf die Substanzen einwirken lässt. So z. B. durch Erhitzen von Bromnitrobenzol mit einer ammoniakalisch

gesättigten Lösung von Alkohol erhielt Zincke das Orthonitroanilin. Ebenfalls durch Einwirkung von NH_3 auf Brombenzoesäure erhielt Alexinef eine Amidobenzoesäure. Durch Einwirkung von NH_3 auf Orthobrombenzoesäure sollte zuerst eine der bekannten Amido-Nitrobenzoesäure entstehen.

$$C_6H_3\begin{cases}-NO_2\\-Br\\-CO.OH\end{cases} + NH_3 = HBr + C_6H_3\begin{cases}-NO_2\\-NH_2\\-CO.OH\end{cases}$$

durch deren Feststellung die Bestimmung des Ortes der Gruppe NO_2 erfolgt wäre. Zu noch grösserer Sicherheit konnte man diese Amido-Nitrobenzoesäure durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Salpetersäurelösungen derselben in Salpetersäurediazonitrobenzoesäure überführen,

$$C_6H_3\begin{cases}-NO_2\\-NH_2-OH.NO_2\\-CO.OH\end{cases} + HNO_2 = C_6H_3\begin{cases}-NO_2\\-N=N-O.NO_2\\-CO.OH\end{cases} + 2H_2O$$

Salpetersäure — Diazonitrobenzoesäure

um durch Kochen derselben mit Alkohol zu einer der bekannten Nitrobenzoesäuren zu gelangen,

$$C_6H_3\begin{matrix}-NO_2\\-N=N-O.NO_2\\-CO.OH\end{matrix} + C_2H_6O =$$

$$N_2 + HNO_3 + C_6H_4\begin{matrix}-NO_2\\-CO.OH\end{matrix} + C_2H_4O$$

durch deren Feststellung über die Bestimmung des Ortes der Gruppe NO_2 kein Zweifel mehr herrschen konnte. Ich habe deshalb zwei Versuche angestellt.

Ein Theil der Nitrobrombenzoesäure wurde mit alkoholischer Ammoniaklösung in zugeschmolzenem Rohre bis 130° zwei Tage lang erhitzt Der Inhalt der Röhre wurde dann ausgegossen und mit Wasser versetzt; es schied sich ein gelblicher pulvriger Körper aus, welcher in NH_3 nicht löslich war. Dieser löste sich in Wasser erst beim Kochen, und schied sich beim Erkalten wieder aus. Aus Wasser krystallisirt scheidet er sich in kleinen Nadeln aus, welche bei 147° — 148° schmelzen. Diese sublimiren in schwefelgelben Nadeln, welche bei 148° bis 149° schmelzen. Wegen seines neutralen Charakters und seines Schmelzpunktes kann man mit Wahrscheinlichkeit, ja mit Sicherheit annehmen, dass dieser Körper nichts anderes sei, als das Paranitroanilin. Die Bildung desselben ist dadurch zu erklären, dass nicht nur das

Brom allein, sondern auch die Carboxylgruppe sich abgespaltet hat:

$$C_6H_3\begin{matrix}-NO_2\\-Br\\-CO.OH\end{matrix} + NH_3 = C_6H_4\begin{matrix}-NO_2\\-NH_2\end{matrix} + CO_2 + HBr$$

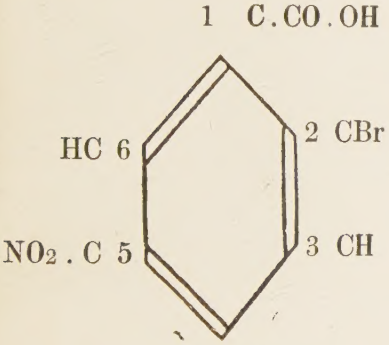
Nachdem zuerst der Alkohol abdestillirt war, wurde das Filtrat mit Salzsäure versetzt; es fiel ein gelblich weisser Körper aus. Aus heissem Wasser krystallisirt scheidet er sich in gelblichen Nadeln aus, welche bei 270° unter Zersetzung schmelzen. Er sublimirt in blasgelben Nadeln von demselben Schmelzpunkte.

Dieser Körper hat sich als die bekannte 1.2.5—Nitro-Amidobenzoesäure herausgestellt. Bei der Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung hat sich also als Endprodukt Paranitranilin und als Zwischenprodukt die 1.2.5 — Nitro-Amidobenzoesäure gebitdet.

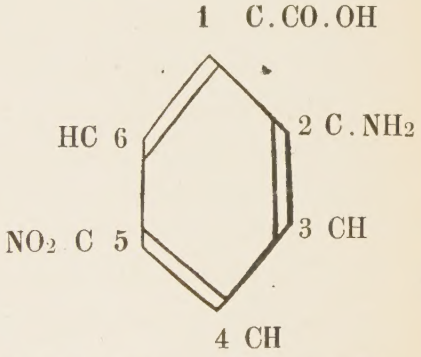
Ein zweiter Theil der Nitrosäure wurde mit wässeriger Lösung von NH_3 in zugeschmolzener Röhre zwei Tage lang bis auf 130° erhitzt, der Inhalt der Röhre ausgegossen und mit HCl versetzt. Es schied sich ein mit kohligen Massen verunreinigter Körper aus, welcher in NH_3 löslich ist und in Wasser ebenfalls. Aus Wasser krystallisirt er in feinen braungelben concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei 270° unter völliger Verkohlung schmelzen.

Dieser Körper hat sich ebenfalls als die bekannte 1.2.5 — Nitroamidobenzoesäure herausgestellt.

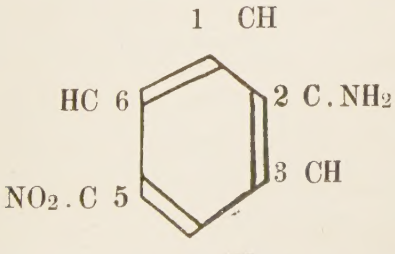
Durch die Bildung des Paranitroanilins einerseits wie auch der 1.2.5 — Nitroamidobenzoesäure anderseits, ist mit Sicherheit festgestellt, dass bei der Nitroorthobrombenzoesäure die Gruppen CO.OH, Br und NO_2 die Stelle 1.2.5 besitzen und dass sie eine γ — Nitroorthobrombenzoesäure ist, wie dies aus nachfolgendem Schema ersichtlich wird.



γ — Nitroorthobrombenzoesäure.



1.2.5 — Nitroamidobenzoesäure.



Paranitranilin.